

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **04349365 A**

(43) Date of publication of application: **03.12.92**

(51) Int. Cl **H01M 10/40**

(21) Application number: **03120836**

(22) Date of filing: **27.05.91**

(71) Applicant: **TOSHIBA CORP**

(72) Inventor: **TAKAMI NORIO
OSAKI TAKAHISA**

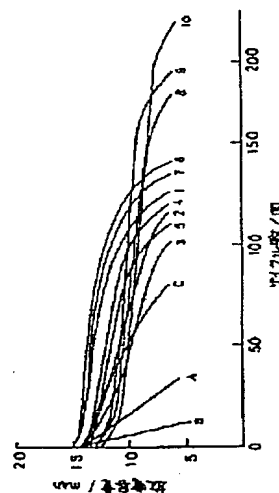
(54) **LITHIUM BATTERY**

(57) Abstract:

PURPOSE: To provide a lithium battery having a long life and high safety.

CONSTITUTION: A nonaqueous electrolyte is a salt fusible at normal temperature and containing an aluminum halide, a lithium salt, and an organic halogen compound and the concentrations of aluminum ion and lithium ion in the nonaqueous electrolyte are set to be 30-50mol% and 0.1-12-mol%, respectively.

COPYRIGHT: (C)1992,JPO&Japio



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-349365

(43) 公開日 平成4年(1992)12月3日

(51) Int. Cl.⁶

H 0 1 M 10/40

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

A 8939-4K

Z 8939-4K

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平3-120836

(22) 出願日 平成3年(1991)5月27日

(71) 出願人 000003078

株式会社東芝

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

(72) 発明者 高見 則雄

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株

式会社東芝総合研究所内

(72) 発明者 大崎 隆久

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株

式会社東芝総合研究所内

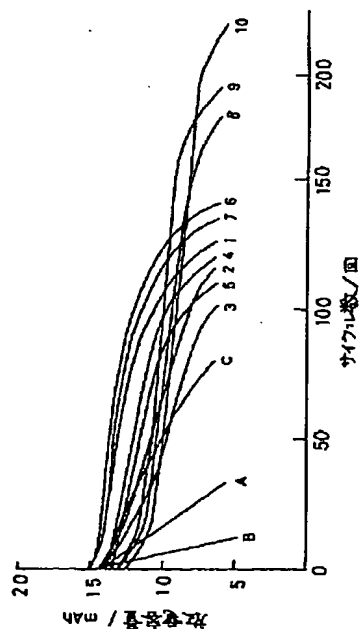
(74) 代理人 弁理士 則近 憲佑

(54) 【発明の名称】 リチウム電池

(57) 【要約】

【目的】 長寿命で安全性の優れたリチウム電池を提供する。

【構成】 非水電解液は、ハロゲン化アルミニウムと、リチウム塩と、有機系ハロゲン化物を有する常温熔融塩で、非水電解液中のアルミニウムイオン濃度は30～55mol%、リチウムイオン濃度は0.1～12mol%とする。



1

【特許請求の範囲】

【請求項1】正極と負極と非水電解液を備え、正極は、コバルト、ニッケル、マンガン、鉄、バナジウム、クロム、モリブデン、チタンのうち少なくとも1種の金属を含むリチウム金属酸化物、若しくは金属酸化物を有し、負極は、リチウムと合金を形成する金属、リチウム合金、リチウムイオンを吸蔵放出することができる炭素質物のうち少なくとも一種を有し、非水電解液を、ハロゲン化アルミニウムと、リチウム塩と、

【化1】



で、表される骨格を有するイオン結合性の有機系ハロゲン化物を有する常温熔融塩から成り、前記非水電解液中のアルミニウムイオン濃度が30～55mol%で、リチウムイオン濃度が0.1～12mol%であることを特徴とするリチウム電池。

【発明の詳細な説明】

【発明の目的】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、熔融塩を改良した非水電解液電池に係わるものである。

【0002】

【従来の技術】近年、負極活物質としてリチウム、ナトリウム、アルミニウム等の軽金属を用いた非水電解液電池は高エネルギー密度電池として注目されており、正極活物質に二酸化マンガン(MnO₂)、フッ化炭素[(CF)₃]₂、塩化チオニル(SOCl₂)等を用いた一次電池は既に電卓、時計の電源やメモリのバックアップ電池として多用されている。更に、近年、VTR、30 通信機器等の各種の電子機器の小形、計量化に伴い、それらの電源として高エネルギー密度の二次電池の要求が高まり、軽金属を負極活物質とする非水電解液二次電池の研究が活発に行われている。

【0003】非水電解液二次電池は、負極にリチウム、ナトリウム、アルミニウム等の軽金属を用い、電解液として炭酸プロピレン(PC)、1,2-ジメトキシエタン(DME)、γ-ブチロラクトン(γ-BL)、テトラヒドロフラン(THF)などの非水溶媒中にLiClO₄、LiBF₄、LiAsF₆、LiPF₆等の電解質を溶解したものから構成され、正極活物質としては主にTiS₂、MoS₂、V₂O₅、V₆O₁₃等のリチウムとの間でトポケミカル反応する化合物が研究されている。

【0004】しかしながら、上述した二次電池は現在、未だ実用化されていない。この主な理由は、充放電効率が低く、しかも充放電回数(サイクル)寿命が短いためである。この原因は、負極リチウムと電解液との反応によるリチウムの劣化によるところが大きいと考えられている。即ち、放電時にリチウムイオンとして電解液中に

2

溶解したリチウムは充電時に析出する際に溶媒と反応し、その表面が一部不活性化される。このため、充放電を繰返していくと、デンドライト状(樹枝状)のリチウムが発生したり、小球状に析出したりリチウムが集電体より脱離するなどの現象が生じる。

【0005】更に、従来の非水電解液二次電池では有機溶媒を含む電解液を用いるため、正極と負極との間でのショートや電極不良等による内部温度の上昇によって、引火、爆発を起こす危険性がある。

10 【0006】

【発明が解決しようとする課題】このように、従来の非水電解液二次電池は、充放電効率、サイクル寿命、更に安全性の点で必ずしも充分でないという問題があった。本発明はこのような問題を解決するために成されたもので、長寿命で安全性に優れたリチウム電池を提供しようとするものである。

【発明の構成】

【0007】

【課題を解決するための手段及び作用】上記目的を達成するために、本発明は、正極と負極と非水電解液を備え、正極は、コバルト、ニッケル、マンガン、鉄、バナジウム、クロム、モリブデン、チタンのうち少なくとも1種の金属を含むリチウム金属酸化物、若しくは金属酸化物を有し、負極は、リチウムと合金を形成する金属、リチウム合金、リチウムイオンを吸蔵放出することができる炭素質物のうち少なくとも一種を有し、非水電解液は、ハロゲン化アルミニウムと、リチウム塩と、

【0008】

【化2】



【0009】で表される骨格を有するイオン結合性の有機系ハロゲン化物を有する常温熔融塩から成り、前記非水電解液中のアルミニウムイオン濃度が30～55mol%で、リチウムイオン濃度が0.1～12mol%であることを特徴とするリチウム電池を提供するものである。

【0010】正極は、例えばリチウムコバルト酸化物(LiCoO₂)、リチウム鉄酸化物(LiFeO₂)、リチウムニッケル酸化物(LiNiO₂)、リチウムニッケルコバルト酸化物(LiNi_{1-y}Co_yO₂ (0<y<1))、リチウムマンガン酸化物(LiMnO₂)等のリチウム金属酸化物、マンガン酸化物(MnO₂)、五酸化バナジウム(V₂O₅)、クロム酸化物(Cr₂O₃、CrO₂)、三酸化モリブデン(MoO₃)、二酸化チタン(TiO₂)等の金属酸化物を用いることができ、これにより高電圧或いは高容量のものが得られる。特に高電圧を得る点から、LiCoO₂、LiNiO₂、LiFeO₂、LiNi_{1-y}Co_yO₂ (1<y<1))を用いることが好ましい。

3

また、 x の範囲は可逆性も高める点から $0 \leq x \leq 2$ 、好ましくは $0 < x < 1$ 、1とすることが好ましい。

【0011】負極は、例えばリチウムアルミニウム合金、リチウム鉛合金、リチウム亜鉛合金、リチウムスズ合金、リチウムシリコン合金などの合金あるいはアルミニウム、鉛、亜鉛、スズ、シリコンなどリチウムと合金を形成する金属を用いることができる。さらにリチウムイオンを吸蔵放出することのできる炭素質物を用いることができ、例えば、有機樹脂焼成体、炭素繊維、コークス、球状炭素質物などを用いることにより高充放電効率、長寿命が得られ、さらに安全性が向上する。また、上述したリチウム合金あるいは金属と上記炭素質物の混合物を用いることができ、これによりリチウム合金の構造劣化によるサイクル寿命の低下が抑制され長寿命が得られる。

【0012】非水電解液は、ハロゲン化アルミニウムと、リチウム塩と、有機系ハロゲン化物を混合した常温熔融塩である。これには、有機溶媒等を用いていないため、引火、爆発の危険が避けられる。

【0013】ハロゲン化アルミニウムは、アルミニウムイオンとして熔融塩中に存在し、電解液のイオン導電率に寄与する。これには例えば $AlCl_3$ 、 $AlBr_3$ 、 AlI_3 、を用いることができる。

【0014】リチウム塩は、リチウムイオンとして熔融塩中に存在し、充放電反応に寄与する。これには例えば $LiCl$ 、 $LiBr$ 、或いは LiI 、また $LiAlCl_4$ 、 $LiAlBr_4$ 、等を用いることができる。

【0015】

【化3】



【0016】で表わされる骨格を有する有機系ハロゲン化物には、例えばイミダゾリウムハライド (IMX) やテトラアルキルアンモニウムハライド (TAX) を用いることができる。IMXとしては1-メチル-3-エチルイミダゾリウムハライド等のジアルキルイミダゾリウムハライドや、1,2-ジメチル-3-プロピルイミダゾリウムハライド等のトリアルキルイミダゾリウムハライド等が実用的である。また、TAXとしてはジメチルエチルメトキシアンモニウムハライド等が実用的である。これらの有機系ハロゲン化物を用いることにより融点が低下し、また電気化学的安定性の向上 (分解電圧が4.5~5V) により高電圧作動が可能となる。また、

【0017】

【化4】



の代わりに、

【0018】

【化5】

4



を用いることも可能で、これには例えばエチルトリブチルホスフォニウムハライドを挙げることができる。

【0019】上述した非水電解液中の、アルミニウムイオンのモル分率は、融点が常温以下であるために30mol%以上であることが必要である。一方、55mol%を越えると、負極でのリチウムイオンの充放電反応が起こらなくなる。また、リチウムイオンのモル分率は、0.1mol%未満であると、過電圧が大きくなり、充放電効率が低下する。一方、12mol%を越えると、常温熔融塩の経時安定性が得られない。実用的にはアルミニウムイオンのモル分率を45~52mol%、リチウムイオンのモル分率を1~8mol%とすることが好ましい。また、ハロゲン (X) として塩素を用いると、低融点の常温熔融塩が得られる。尚、上述した構成により、二次電池だけでなく一次電池も得られることは、自明である。

【0020】

【実施例】以下本発明の実施例を詳細に説明する。

実施例1

【0021】塩化アルミニウム ($AlCl_3$) と1-メチル-3-エチルイミダゾリウムクロライド (MEIC) をモル比で1:1に混合して熔融した後、 $LiAlCl_4$ を0.5mol/kg添加してリチウムイオンで6.14mol%、アルミニウムイオンが50mol% (以下 $[Li/Al] = 6.14/50$ を記す) の熔融塩を作製し、リチウムアルミニウム合金を用いて予備電解を行い精製した後、電解液として用いた。負極にリチウムアルミニウム合金、正極にリチウムコバルト酸化物 ($LiCoO_2$) 80重量%、マセチレンブラック15重量%、及びポリテトラフルオロエチン粉末5重量%の組成のペレット、集電体にモリブデンシート、セパレータにはポリプロピレン製多孔質フィルムを用いたコイン型リチウム二次電池を組み立てた。

実施例2

実施例1と同様にして、 $[Li/Al] = 2.7/50$ である以外、実施例1と同様なコイン型リチウム二次電池を組み立てた。

40 実施例3

実施例1と同様にして、 $[Li/Al] = 1.0/50$ である以外、実施例1と同様なコイン型リチウム二次電池を組み立てた。

実施例4

【0022】MEICの代わりに1,2-ジメチル-3-スロピルイミダゾリウムクロライド (DMPIC) を用い、実施例1と同様にして実施例1と同様なコイン型リチウム二次電池を組み立てた。

実施例5

50 【0023】MEICの代わりにジメチルエチルメトキ

5

シメチルアンモニウムクロライド (DEMAC) を用い、実施例 1 と同様にして実施例 1 と同様なコイン型リチウム二次電池を組み立てた。

実施例 6

正極にリチウムコバルトニッケル酸化物 ($\text{LiNi}_{0.24}\text{Co}_{0.76}\text{O}_2$) を用いる以外、実施例 1 と同様なコイン型リチウム二次電池を組み立てた。

実施例 7

正極にリチウムニッケル酸化物 (LiNiO_2) を用いる以外、実施例 1 と同様なコイン型リチウム二次電池を組み立てた。

実施例 8

【0024】負極にアルミニウム粉末 32 重量%と球状炭素質物 64 重量%とテトラフルオロエチレン末端 4 重量%の組成から構成されるペレットを用いる以外、実施例 1 と同様なコイン型リチウム二次電池を組み立てた。

実施例 9

【0025】負極にアルミニウム粉末 32 重量%と球状炭素質物 64 重量%とテトラフルオロエチレン末端 4 重量%の組成から構成されるペレットを用いる以外、実施例 1 と同様なコイン型リチウム二次電池を組み立てた。

実施例 10

【0026】負極に球状炭素質物 97 重量%とテトラフルオロエチレン末端 3 重量%の組成から構成されるペレットを用いる以外、実施例 1 と同様なコイン型リチウム二次電池を組み立てた。

【0027】また、比較例 A とし $[\text{Li}/\text{A}1] = [12.5/50]$ 、比較例 B とし、 $[\text{Li}/\text{A}1] =$

6

[11.5/59] である実施例 1 と同様なコイン型リチウム二次電池を組み立て、比較例 C とし、従来の二次電池で、電解液にプロピレンカーボネートと 1,2-ジメトキシエタンの混合溶媒 (混合体積比 1:1) に過塩素酸リチウム 1 mol/l 溶解したものをを用いた以外、実施例 1 と同様なコイン型リチウム電池を組み立てた。

【0028】本実施例 1~10、及び比較例 A~C について $0.5 \text{ mA}/\text{cm}^2$ の電流密度で 2.4~4.0 V の範囲での充放電サイクルを行いサイクル寿命を測定した。その結果を図 1 に示す。尚、図中の番号 1~10 は実施例 1~10 に対応しており、図中の記号 A~C は比較例 A~C に対応している。

【0029】図 1 に示すように実施例 1~10 の二次電池において長サイクル寿命のものが得られた。これは特に実施例 8, 9, 10 において顕著である。また特に実施例 1, 6, 7 においては高容量も得られた。

【0030】また、本実施例 1~10 の二次電池を 120℃ で作動した際、放電容量、電池電圧は高くなり、電池性能が向上した。それに加えて安全性にも極めて高いものであることが確認された。さらに 120℃ 以上の高温下において、危険性は無いことも確認された。

【0031】

【発明の効果】以上詳述したように、本発明により、寿命が長く、安全性の高いリチウム電池を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 実施例 1~10 及び比較例 A~C のリチウム二次電池の放電容量とサイクル数との関係を示す図。

【図 1】

